## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040964 (43)Date of publication of application : 13.02.2003

)

(51)Int.Cl.

C08G 18/48 //(C08G 18/48 C08G101:00

(21)Application number: 2002-151084

(71)Applicant: MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC

(22)Date of filing: 24.05.2002

(72)Inventor: ISOBE MASAHIRO

UTSUMI HIROYUKI OKUBO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number: 2001155760 Priority date: 24.05.2001 Priority country: JP

# (54) PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE OF SOFT POLYURETHANE FOAM (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a soft polyurethane foam which can produce conveniently a plurality of soft polyurethane foams having wide range physical properties such as a hardness, density and impact resilience capable of corresponding to wide range requirements for physical properties.

SOLUTION: The method produces a plurality of soft polyurethane foams having different physical properties by reacting a polyol, a polyisocyanate and a chemical foaming agent. It is characterized in that the polyol comprises at least two sorts of polyols selected from a specific polyol A, polyol B and polyol C and a spectrum of the foam determined with an infrared spectrophotometer has a peak at a range of 1,645–1,700 cm-1.

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-40964 (P2003-40964A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C 0 8 G 18/48

// (CO8G 18/48

101:00)

識別記号

FΙ

テーマコート\*(参考) F 4J034

C 0 8 G 18/48

101:00

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2002-151084(P2002-151084)

(22)出願日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(31) 優先権主張番号 特願2001-155760 (P2001-155760) (32) 優先日 平成13年5月24日 (2001.5.24)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 501140544

三井武田ケミカル株式会社

東京都千代田区霞ヶ関3-2-5

(72) 発明者 磯 部 雅 博

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井武田ケ

ミカル株式会社内

(72)発明者 宇津見 浩 之

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井武田ケ

ミカル株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

#### (54)【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームの製造方法および軟質ポリウレタンフォームの製造装置

#### (57)【要約】

【解決手段】 本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリオールと、ポリイソシアネートと、化学発泡剤とを反応させて物性の異なる複数種の軟質ポリウレタンフォームを製造する方法であり、前記ポリオールが、特定のポリオールA、ポリオールBおよびポリオールCから選ばれる少なくとも2種のポリオールからなり、赤外分光光度計で測定した前記軟質ポリウレタンフォームのスペクトルが1645~1700cm<sup>-1</sup>の範囲にピークを有することを特徴としている。

【効果】 本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、幅広い物性要求に対応しうる硬度、密度および反発弾性等の物性が広範囲にわたる複数種の軟質ポリウレタンフォームを簡便に得ることができる。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオールA、ポリオールBおよびポリ オールCから選ばれる少なくとも2種のポリオールと、 ポリイソシアネートと、化学発泡剤とを反応させて得ら れる軟質ポリウレタンフォームの製造方法であり、 前記ポリオールAが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、 総不飽和度が O. O 6 O meq/g以下のポリオキシアルキ レンポリエーテルポリオール (A-1)、または該ポリ オキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) と ビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール(A-10 ルCを供給する供給口(III)とを有する軟質ポリウレ 2)からなり、

前記ポリオールBが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、 総不飽和度が0.060meq/g以下のポリオキシアルキ レンポリエーテルポリオール (B-1) とビニルポリマ ーとを含有するポリマーポリオール (B-2) からなり (ただし、(A-1)と(B-1)とは互いに同じでも 異なってもよい)、

ポリオールBに含まれるビニルポリマーの含有重量百分 率Bと、ポリオールAに含まれるビニルポリマーの含有 重量百分率Aとの差(B-A)が2~30重量%であ

ポリオールCが、水酸基価が28~60mgKOH/gであ り、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A -1) および (B-1) よりも水酸基価が  $5 \operatorname{mgKOH/gU}$ 上大きいポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1)、または該ポリオキシアルキレンポリエーテ ルポリオール (C-1) とビニルポリマーとを含むポリ マーポリオール (C-2) からなり、

赤外分光光度計で測定した前記軟質ポリウレタンフォー ムのスペクトルが $1645\sim1700$ cm<sup>1</sup> の範囲にピー 30 クを有することを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム の製造方法。

【請求項2】 前記ポリオールが、前記ポリオールA と、前記ポリオールBと、前記ポリオールCとからなる ことを特徴とする請求項1に記載の軟質ポリウレタンフ オームの製造方法。

【請求項3】 前記軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧 縮永久歪みが0~25%であることを特徴とする請求項 1または2に記載の軟質ポリウレタンフォームの製造方

【請求項4】 前記軟質ポリウレタンフォームの製造に 際し、さらに物理発泡剤を用いることを特徴とする請求 項1~3のいずれかに記載の軟質ポリウレタンフォーム の製造方法。

【請求項5】 前記ポリオールA、前記ポリオールBお よび前記ポリオールCのうちの少なくとも1種が、レジ ンプレミックスとして用いられることを特徴とする請求 項1~4のいずれかに記載の軟質ポリウレタンフォーム の製造方法。

【請求項6】

ールと、化学発泡剤と、物理発泡剤との合計量に対し て、0~3重量%の量であることを特徴とする請求項4 に記載の軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】 前記軟質ポリウレタンフォームの繰り返 し圧縮試験における硬度変化率が、1~18%であるこ とを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の軟質ポ リウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】 ポリオールAを供給する供給口(I) と、ポリオールBを供給する供給口(II)と、ポリオー タンフォームの製造装置であって、

前記ポリオールAが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、 総不飽和度が O. O 6 O meg/g以下のポリオキシアルキ レンポリエーテルポリオール (A-1)、または該ポリ オキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) と ビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール(A-2) からなり、

前記ポリオールBが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、 総不飽和度が0.060meq/g以下のポリオキシアルキ 20 レンポリエーテルポリオール (B-1) とビニルポリマ ーとを含有するポリマーポリオール (B-2) からなり (ただし、<math>(A-1)と(B-1)とは互いに同じでも 異なってもよい)、

前記ポリオールBに含まれるビニルポリマーの含有重量 百分率Bと、ポリオールAに含まれるビニルポリマーの 含有重量百分率Aとの差(B-A)が2~30重量%で あり、

ポリオールCが、水酸基価が28~60mgKOH/gであ り、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A -1) および (B-1) よりも水酸基価が  $5 \operatorname{mgKOH/gU}$ 上大きいポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1)、または該ポリオキシアルキレンポリエーテ ルポリオール (C-1) とビニルポリマーとを含むポリ マーポリオール (C-2) からなることを特徴とする軟 質ポリウレタンフォームの製造装置。

【請求項9】 前記ポリオールA、ポリオールBおよび ポリオールCの少なくとも1種が、レジンプレミックス として供給されることを特徴とする請求項8に記載の軟 質ポリウレタンフォームの製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】 40

#### [0001]

【発明の技術分野】本発明は、軟質ポリウレタンフォー ムの製造方法および製造装置に関する。さらに詳しく は、異なる2種以上のポリオールを適宜混合して、硬 度、密度などの物性が広範囲にわたる複数種の軟質ポリ ウレタンフォームを簡便に得ることのできる軟質ポリウ レタンフォームの製造方法および製造装置に関する。

#### [0002]

【発明の技術的背景】軟質ポリウレタンフォームは、適 前記物理発泡剤の使用量が、前記ポリオ 50 度なクッション性を有することから、車両(たとえば自

動車用シート等)、家具(たとえば寝具等)、雑貨等に 幅広く使用され、これら各用途ごとに異なる物性あるい は形状が要求される。また、同一のシートや寝具におい ても各部品ごとに形状、サイズ、密度、振動特性等の異 なった製品形状や品質が要求される。

【0003】たとえば、自動車用シートの場合、シート クッションは臀部に合わせた形状で比較的高密度で反発 弾性が高く、硬度の高いものが要求され、一方、背中を 支えるシートバックは、たとえば、背面部から上体をホ ールドしやすい形状で、低密度で、硬度が比較的小さい 10 ものが要求される。さらに、シートクッションのうち、 使用頻度が高く、高耐久性が要求されるフロントシート クッションは、リアシートクッションと比較して更に高 密度のフォームが要求されるなど、使用用途、ニーズに 応じて、硬度、密度および反発弾性などの物性の異なる 軟質ポリウレタンフォームの提供が求められている。

【0004】このような物性の異なる軟質ポリウレタン フォームを提供するためには、たとえば、ポリオールの 種類、水酸基価等の物性、発泡剤の種類などを種々選択 することが必要である。従来、物性の異なる複数種の軟 20 質ポリウレタンフォームを製造する場合には、たとえ ば、求める軟質ポリウレタンフォームの物性に対応した ポリオール種を予め複数準備し、その数だけレジンプレ ミックスを用意する必要があった。このため、レジンプ レミックス調製ドラムや貯槽等を複数用意する必要があ った。また、それぞれの製品ごとに別個の生産装置を組 むことが必要な場合もあり、複数の生産ラインを組むこ とが困難である場合には、それぞれの製品の生産が終了 するごとに、生産装置の洗浄および原料の入れ替えが必 要な場合もあった。

【0005】フォーム物性をニーズにあわせて調整する こと、たとえば硬度等が大きく異なる軟質ポリウレタン フォームを製造することは、ポリオール成分の水酸基価 および/または官能基数を変更することにより可能であ るが、この際、個別に所望の水酸基価および官能基数を 有するポリオール種を製造するかあるいは入手し、それ ぞれのポリオール種に対応した生産設備で軟質ポリウレ タンフォームを製造する必要があり、それぞれのポリオ ール種に対応した生産設備がない場合には、硬度等を大 幅に変化させることが困難であるという問題点もあっ た。

【0006】さらに、例えば、所望の特性を有するポリ オールおよび/またはポリマーポリオール(ポリマー分 散ポリオールともいう)を用いて調製したレジンプレミ ックスを変更せずに硬度や密度等の物性の異なるシート クッション用軟質ポリウレタンフォームを製造する場 合、ポリイソシアネートのインデックスや軟質ポリウレ タンフォームの密度を変化させることにより軟質ポリウ レタンフォームの硬度を調整できるが、硬度を維持した まま、さらに密度を広範囲で変更することは困難あるい 50

は不可能であり、ましてや前記レジンプレミックスを用 いてシートバック等の他の用途の軟質ポリウレタンフォ ームを製造し、さらに広範囲で密度等の物性を変更する ことは困難あるいは不可能であった。

【0007】また、近年、自動車の乗り心地の改善が強 く要求され、軟質ポリウレタンフォームの反発弾性につ いても、広範囲で変更できることが要求されている。例 えば、ある車種では反発弾性が70%を超えるシートク ッションが要求され、別の車種では反発弾性が60%以 下のシートクッションが要求され、これらを従来の方法 でレジンプレミックスを変更せずに製造することは困難 であった。

【0008】しかし、たとえば、自動車用シートにおい ては、軽量化や乗り心地などの性能のみならず、種々の 性能の向上が要求され、そのために硬度、密度、通気 性、共振倍率および高周波領域での伝達率等にバリエー ションに富んだ物性を有する軟質ポリウレタンフォーム の提供が一層求められている。また、これらの要求に対 応するために、従来の製造方法では、原材料の増加、工 程の増加あるいは設備の改良等が必要となり、これらを 最小限に抑える、あるいは必要のない製造方法の提供が 求められていた。さらに、製品の在庫圧縮や生産性向上 等の要求に対応し、短期間に物性の異なる複数種の軟質 ポリウレタンフォームを提供することが求められるよう になってきており、軟質ポリウレタンフォームの硬度、 密度および反発弾性等の幅広い物性変更に対応した、よ り簡便かつ効率的な軟質ポリウレタンフォームの製造方 法の提供が求められていた。

#### [0009]

30

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に伴う問 題を解決しようとするものであって、物性の幅広い要求 に対応しうる硬度、密度などの物性が広範囲にわたる複 数種の軟質ポリウレタンフォームを簡便に得ることがで きる製造方法および製造装置を提供することを目的とし ている。

## [0010]

【発明の概要】本願発明者らは、上記問題点を解決すべ く鋭意研究し、ポリオールとして異なる2種以上のポリ オールを用いて、ポリオールの水酸基価、ポリマーポリ オールの含有重量百分率等の諸物性を任意に調整すれ ば、幅広い物性要求に対応しうる硬度、密度、反発弾性 などの物性が広範囲にわたる複数種の軟質ポリウレタン フォームを簡便に得ることができることを見出した。 【0011】すなわち、本発明に係る軟質ポリウレタン フォームの製造方法は、ポリオールA、ポリオールBお よびポリオールCから選ばれる少なくとも2種のポリオ ールと、ポリイソシアネートと、化学発泡剤とを反応さ せて得られる軟質ポリウレタンフォームの製造方法であ って、前記ポリオールAが、水酸基価が20~38mgKO H/g、総不飽和度が 0. 0 6 0 meq/g以下のポリオキシア

(A-1) と (B-1) とは互いに同じでも異なってもよい)、前記ポリオールBに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率Bと、ポリオールAに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率Aとの差(B-A)が  $2\sim30$  重量%であり、ポリオールCが、水酸基価が  $28\sim60$  mgKOH/gであり、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) および (B-1) よりも水酸基価が 5 mgKOH/g以上大きいポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(C-1)、または該ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(C-1)とビニルポリマー

とを含むポリマーポリオール (C-2) からなることを

ルキレンポリエーテルポリオール(A-1)、または該 ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1) とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール (A-2) からなり、前記ポリオールBが、水酸基価が 20~38mgKOH/g、総不飽和度が0.060meq/g以下 のポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (B-1) とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール (B-2) からなり(ただし、(A-1) と (B-1)とは互いに同じでも異なってもよい)、ポリオールBに 含まれるビニルポリマーの含有重量百分率Bと、ポリオ 10 ールAに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率Aと の差 (B-A) が2~30重量%であり、ポリオールC が、水酸基価が28~60mgKOH/gであり、ポリオキシ アルキレンポリエーテルポリオール (A-1) および (B-1) よりも水酸基価が  $5 \, mg \, KOH/g$ 以上大きいポリ オキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1)、 または該ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1) とビニルポリマーとを含むポリマーポリオー ル (C-2) からなり、赤外分光光度計で測定した前記 軟質ポリウレタンフォームのスペクトルが1645~1 700cm の範囲にピークを有することを特徴としてい

【0015】前記ポリオールA、ポリオールBおよびポリオールCの少なくとも1種は、レジンプレミックスとして供給されることが好ましい。本発明は、より具体的には、例えば2種のポリオールを用い、該2種のポリオールの混合割合の異なる3種のレジンプレミックスを調製し、該3種のレジンプレミックスの混合割合を変化させることにより、得られる軟質ポリウレタンフォームの密度、硬度および反発弾性等の物性を従来よりも広範囲にわたって変更し、高反発弾性のシートクッション、軽量シートクッション、シートクッションの高硬度部、シートバックおよびシートバックの高硬度部の少なくとも5種類の軟質ポリウレタンフォームを同一製造装置により生産することができる軟質ポリウレタンフォーム製造方法および製造装置を提供する。

【0012】前記ポリオールは、前記ポリオールAと、前記ポリオールBと、前記ポリオールCとからなることが好ましい。前記軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧縮永久歪みは、0~25%であることが好ましい。前記軟質ポリウレタンフォームの製造に際し、さらに物理発泡剤を用いることができる。

## [0016]

特徴としている。

【0013】前記ポリオールA、前記ポリオールBおよび前記ポリオールCのうちの少なくとも1種は、レジンプレミックスとして用いられることが好ましい。前記物理発泡剤の使用量は、前記ポリオールと、化学発泡剤と、物理発泡剤との合計量に対して、 $0\sim3$ 重量%の量であることが好ましい前記軟質ポリウレタンフォームの繰り返し圧縮試験における硬度変化率は、 $1\sim18\%$ であることが好ましい。

【発明の具体的説明】本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリオールと、ポリイソシアネートと、化学発泡剤とを反応させて物性の異なる複数種の軟質ポリウレタンフォームを製造する方法であり、前記ポリオールが、特定のポリオールA、BおよびCから選ばれる少なくとも2種のポリオールまたは該ポリオールを含むレジンプレミックスを混合して用いることを特徴としている。

【0014】本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造装置は、ポリオールAを供給する供給口(I)と、ポリオールBを供給する供給口(II)と、ポリオールCを供給する供給口(III)とを有する軟質ポリウレタンフォームの製造装置であって、前記ポリオールAが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、総不飽和度が0.060 meq/g以下のポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)、または該ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール(B-1)とビニルポリマーと・プリオールBが、水酸基価が20~38 mgKOH/g、総不飽和度が0.060 meq/g以下のポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(B-1)とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール(B-2)からなり(ただし、

【 O O 1 7】 [ポリオール] 本発明で用いられるポリオールは、特定のポリオールA、ポリオールBおよびポリオールCのうち少なくとも2種を含み、好ましくは、ポリオールA、ポリオールBおよびポリオールCの3種を含んでいる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリオールA、B、Cと異なるポリオールDを含んでもよい。

【0018】前記ポリオールAは、水酸基価が20~38mgKOH/g、総不飽和度が0.060meq/g以下のポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)、または該ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール(A-2)からなり、前記ポリオールBは、水酸基価が20~38mgKOH/g、総不飽和度が0.060meq/g以下のポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール

8

(B-1)とビニルポリマーとを含有するポリマーポリオール (B-2) からなり、前記 (A-1)と前記 (B-1)とは互いに同じでも異なってもよく、前記ポリオールもに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率B (ポリオールBに対するビニルポリマーの割合)と、前記ポリオールAに含まれるビニルポリマーの含有率A (ポリオールAに対するビニルポリマーの割合)との差 (B-A)が2~30重量%であり、ポリオールCは、水酸基価が28~60mgKOH/gであり、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) および (B-1)よりも水酸基価が5mgKOH/g以上大きいポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1)よじニルポリマーとを含むポリマーポリオール (C-1)とビニルポリマーとを含むポリマーポリオール (C-2)からなる。

【0019】以下に、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール等について説明する。

<ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール>本発明で用いられるポリオールA、BおよびCに含まれるポ20リオキシアルキレンポリエーテルポリオールとは、活性水素化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを開環重合させて得られるオリゴマーあるいは重合体である。

【0020】なお、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールは、「ポリオキシアルキレンポリオール」と呼称されることもある。

(活性水素化合物) ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールの製造に際して開始剤として用いられる活性水素化合物としては、酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物、窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物などが挙げられる。

【0021】酸素原子上に活性水素原子を有する活性水 素化合物としては、たとえば、水;蟻酸、酢酸、プロピ オン酸、酪酸、イソ酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、 オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸またはシク ロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸 または2-カルボキシナフタレン等の炭素原子数1~2 0のカルボン酸:シュウ酸、マロン酸、こはく酸、マレ イン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸酸、ブタン テトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタ 40 ル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等の炭素原 子数2~20の、2~6個のカルボキシル基を有する多 価カルボン酸類; n, n-ジエチルカルバミン酸、n-カルボキシピロリドン、n-カルボキシアニリンまたは n, n'ージカルボキシー2, 4-トルエンジアミン等 のカルバミン酸類:メタノール、エタノール、n-プロ パノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、 secーブチルアルコール、tertーブチルアルコー ル、イソペンチルアルコール、tertーペンチルアル コール、n-オクチルアルコール、ラウリルアルコー

ル、セチルアルコール、シクロペンタノール、シクロへ キサノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、 メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノール またはシンナミルアルコール等の炭素原子数1~20の アルコール類:エチレングリコール、プロピレングリコ ール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコー ル、1、3-プロパンジオール、1、3-ブタンジオー ル、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオー 10 ル、1,4-シクロヘキサンジオール、トリメチロール プロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリ トールまたはジペンタエリスリトール等の炭素原子数2 ~20の、2~8個の水酸基を有する多価アルコール 類:グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラ クトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導 体;フェノール、2ーナフトール、2,6ージヒドロキ シナフタレンまたはビスフェノールA等の炭素原子数6 ~20の、1~3個の水酸基を有する芳香族化合物類; ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたは それらのコポリマー等であって、2~8個の末端を有 し、その末端に1~8個の水酸基を有するポリアルキレ ンオキシド類などが挙げられる。

【0022】窒素原子上に活性水素原子を有する活性水 素化合物としては、たとえば、メチルアミン、エチルア ミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec‐ブチルアミ ン、tert‐ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、 ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミン、アニリ ン、oートルイジン、mートルイジンまたはpートルイ ジン等の炭素原子数1~20の脂肪族または芳香族一級 アミン類:ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエ チルアミン、ジ-n-プロピルアミン、エチル-n-ブ チルアミン、メチルーsec-ブチルアミン、ジペンチ ルアミン、ジシクロヘキシルアミン、n-メチルアニリ ンまたはジフェニルアミン等の炭素原子数2~20の脂 肪族または芳香族二級アミン類; エチレンジアミン、ジ (2-アミノエチル) アミン、ヘキサメチレンジアミ ン、4、4'ージアミノジフェニルメタン、トリ(2ー アミノエチル) アミン、N, N'ージメチルエチレンジ アミン、N、N'ージエチルエチレンジアミンまたはジ (2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素原子数2~ 20の、2~3個の一級もしくは二級アミノ基を有する 多価アミン類; ピロリジン、ピペリジン、モルホリンま たは1,2,3,4ーテトラヒドロキノリン等の炭素原 子数4~20の飽和環状二級アミン類;3-ピロリン、 ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、 ピラゾールまたはプリン等の炭素原子数4~20の不飽 和環状二級アミン類;ピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素原子数4~20 50 の、2~3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン

類;アセトアミド、プロピオンアミド、n-メチルプロピオンアミド、n-メチル安息香酸アミドまたはn-エチルステアリン酸アミド等の炭素原子数  $2\sim20$ の無置換またはn-置換の酸アミド類;2-ピロリドンまたは $\epsilon-$ カプロラクタム等の $5\sim7$  員環の環状アミド類;こはく酸イミド、マレイン酸イミドまたはフタルイミド等の炭素原子数  $4\sim10$  のジカルボン酸のイミド類などが挙げられる。

【0023】これらのうち、好ましくは多価アルコール類、糖類またはそれらの誘導体などの活性水素化合物が 10 挙げられ、さらに好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトールなどの活性水素化合物が挙げられる。

【0024】 (アルキレンオキシド化合物) 本発明で用いられるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールを製造する際に使用されるアルキレンオキシド化合物としては、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオ 20キシド、1,2ーブチレンオキシド、2,3ーブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物が挙げられる。

【0025】これらのアルキレンオキシド化合物のうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2ーブチレンオキシドまたはスチレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシドがさらに好ましい。これらの化合物は、1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。これらの化合物を併用する場合には、エチレンオキシドを含有することが好ましく、アルキレンオキシド中のエチレンオキシドの比率を好ましくは5~25重量%、さらに好ましくは10~20重量%とすることが望ましい。

【0026】前記エチレンオキシド由来の水酸基は、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール分子の末端に存在することが好ましい。

(ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールの製造 40 方法) 本発明に用いるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1)、(B-1) および (C-1) は、公知の方法により製造することができ、通常は触媒の存在下に、前記活性水素化合物を開始剤として前記アルキレンオキシドを開環重合させて得ることができる。

【0027】具体的には、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールの製造方法としては、開始剤である活性水素化合物に、重合触媒の存在下、高圧下でアルキレンオキシドを付加重合すればよい。これら活性水素化合物、アルキレンオキシドは、それぞれ1種単独で、また50

は複数を併用して用いることができる。このようにして得られる前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) は、水酸基価が、 $20\sim38\,mgKOH/g$ 、好ましくは $22\sim35\,mgKOH/g$ 、さらに好ましくは $28\sim35\,mgKOH/g$ であることが望ましい。

【0028】また、前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)は、総不飽和度が0.060 meq/g以下、好ましくは $0.005\sim0.05$  Omeq/g、さらに好ましくは $0.005\sim0.04$  Omeq/gであることが望ましい。前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(B-1)は、水酸基価が、 $20\sim38$  mg KOH/g、好ましくは $22\sim35$  mg KOH/g、さらに好ましくは $28\sim35$  mg KOH/g であることが望ましい。

【0029】また、前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(B-1)は、総不飽和度が、0.060 meq/g以下、好ましくは $0.005\sim0.05$ 0 meq/g、さらに好ましくは $0.005\sim0.04$ 0 meq/gであることが望ましい。このようなポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A-1)と(B-1)とは、互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0030】本発明で用いられる前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(C-1)は、水酸基価が、 $28\sim60$  mgKOH/g、好ましくは $33\sim50$  mgKOH/g、 さらに好ましくは $38\sim45$  mgKOH/gであることが望ましく、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (A-1) および (B-1) よりも水酸基価が5 mgKOH/g以上大きく、好ましくは7 mgKOH/g以上大きいことが望ましい。

【0031】また、前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1) は、総不飽和度が、0.060meq/g以下、好ましくは0.005~0.050meq/gであることが望ましい。ポリオールに含まれるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールの総不飽和度を低くすることにより、より広範囲にわたり物性の異なる複数種の軟質ポリウレタンフォームを製造することができる。

【0032】特に、前記ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールのいずれもが、総不飽和度が0.03me q/g未満の場合には、湿熱圧縮歪みを小さくすることができ、従来より湿熱圧縮歪みが広範囲にわたる軟質ポリウレタンフォームを製造することができる。

<ポリマーポリオール>本発明においては、ポリオール A、ポリオールBおよびポリオールCには、それぞれポリマーポリオール(A-2)、ポリマーポリオール(B-2)およびポリマーポリオール(C-2)を含有している。

【0033】このようなポリマーポリオールとは、アクリロニトリルあるいはスチレン等のビニル基を有する化合物(以下「ビニル化合物」ということがある。)を、ポリオール中で分散重合させて得られたビニル化合物由

○重量%、特に好ましくは10~30重量%であること が望ましい。

来の重合体(以下、「ビニルポリマー」ということがあ る。)を含むポリオールをいう。該ビニルポリマーは通 常粒子状になってポリオール中に分散している。

【0034】前記ビニルポリマーは、ビニル化合物の単 独重合体でもよいが、本発明では、分散重合時に、アク リロニトリル等のビニル化合物の一部が分散媒であるポ リオールにグラフト化したものであることが好ましい。 本発明で用いられるビニル化合物とは、分子中にビニル 基を有する化合物であり、たとえばアクリロニトリル、 スチレン、アクリルアミドなどが挙げられる。

【0035】これらの化合物は、1種単独で、または2 種以上を混合して用いることができる。このうち本発明 では、アクリロニトリル、スチレンを用いることが好ま しい。このようなポリマーポリオールは、公知の方法に より製造することができ、ポリオール中で、所定量の前 記ビニル化合物を、アゾビスイソブチロニトリルなどの ラジカル開始剤などを用いて、分散重合して得ることが できる。

【0036】また、ポリマーポリオールを製造する際 に、ビニル化合物の他に、分散安定化剤や連鎖移動剤等 20 を併用してもよい。本発明においては、前記ポリオール Aに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率A(ポリ オールAに対するビニルポリマーの重量割合)と、ポリ オールBに含まれるビニルポリマーの含有重量百分率B (ポリオールBに対するビニルポリマーの重量割合) は 異なり、その差 (B-A) が、 $2\sim30$  重量%、好まし くは5~25重量%、さらに好ましくは10~25重量 %であることが望ましい。

【0037】本発明で用いる前記ポリマーポリオール (A-2) に含まれるビニルポリマーの含有量として は、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール(A -1) 中に占めるビニルポリマーの割合が、ポリオキシ アルキレンポリエーテルポリオール (A-1) に対し て、好ましくは50重量%以下、より好ましくは5~4 ○重量%、さらに好ましくは10~40重量%、特に好 ましくは10~30重量%であることが望ましい。

【0038】また、本発明で用いられるポリマーポリオ ール(B-2)の場合、ポリオキシアルキレンポリエー テルポリオール (B-1) 中に占めるビニルポリマーの 割合は、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール 40 (B-1) に対して、好ましくは50重量%以下、より 好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~4 ○重量%、特に好ましくは10~30重量%であること が望ましい。

【0039】また、本発明で用いられるポリマーポリオ ール (C-2) の場合、ポリオキシアルキレンポリエー テルポリオール (C-1) 中に占めるビニルポリマーの 割合は、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール (C-1) に対して、好ましくは50重量%以下、より 好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~4 50 水は、ポリイソシアネートと反応して発生する炭酸ガス

【0040】本発明で用いられるポリオールは、本発明 の目的を損なわない範囲で、前記ポリオールA、Bおよ びCとは異なる他のポリオールDを含有していてもよ い。このような他のポリオールDとしては、たとえば、 エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価ア ルコール類:グリセリン、トリメチロールプロパン等の 3価アルコール類:ペンタエリスリトール、ジグリセリ 10 ン等の4価アルコール類;ポリオール(A-1)、(C -1)と異なるポリオキシアルキレンポリエーテルポリ オール; ポリマーポリオール (B-2)、 (C-2) と 異なるポリマーポリオール;ポリエステルポリオールな どが挙げられる。

【0041】これらの、他のポリオールDは、1種単独 で、または2種以上を併用してもよい。このようなポリ オールA、ポリオールB、ポリオールCの混合割合は、 求める軟質ポリウレタンフォームの物性により異なり特 に限定されない。たとえば、ポリオールが、ポリオール A、BおよびCから選ばれる2種からなる場合であっ て、ポリオールAとポリオールBとを用いる場合は、こ れらの配合割合を適宜設定することにより、反発弾性が 比較的高く、幅広い硬度を有する軟質ポリウレタンフォ ームを適宜製造することができる。

【0042】このような配合割合は、たとえば、好まし くはポリオールAを0重量%を超えて100重量%未 満、ポリオールBを0重量%を超えて100重量%未満 とすることができる。ポリオールBとポリオールCとを 用いる場合は、これらの配合割合を適宜設定することに より、硬度が比較的小さく、幅広い反発弾性を有する軟 質ポリウレタンフォームを適宜製造することができる。 【0043】このような配合割合は、たとえば、好まし くはポリオールBを0重量%を超えて100重量%未 満、ポリオールCを0重量%を超えて100重量%未満 とすることができる。ポリオールAとポリオールCとを

用いる場合は、これらの配合割合を適宜設定することに

より、硬度が比較的小さく、幅広い反発弾性を有する軟

質ポリウレタンフォームを適宜製造することができる。

【0044】このような配合割合としては、たとえば、 好ましくはポリオールAを0重量%を超えて100重量 %未満、ポリオールCを0重量%を超えて100重量% 未満とすることができる。また、ポリオールA、Bおよ びCの3種のポリオールを併用する場合には、それぞれ の含有率を適宜設定することにより、幅広い範囲で反発 弾性、硬度を有する軟質ポリウレタンフォームを適宜製 造することができる。

【0045】 [発泡剤] 本発明で用いられる発泡剤とし ては、化学発泡剤が望ましく、たとえば、水、蟻酸など が挙げられる。このうち、水を用いることが好ましい。

12

により、ポリウレタン樹脂を発泡させることができる。 【0046】化学発泡剤の量は、ポリオールの総量10 0重量部に対して、好ましくは1~7重量部、より好ま しくは2~6重量部、さらに好ましくは2.2~5.5 重量部であることが望ましい。本発明では、また、前記 化学発泡剤とともに、物理発泡剤を併用することができ る。このような物理発泡剤としては、炭酸ガス、液化炭 酸ガス、シクロペンタン等の炭化水素類、HCFC―1 41 bなどのフロンなどを用いることができる。このう 化炭酸ガス、特に好ましくは液化炭酸ガスを用いること が望ましい。

【0047】このような物理発泡剤は、ポリオール10 ○重量部に対して、0~3重量%、より好ましくは0. 1~3重量%、さらに好ましくは0.3~2.8重量 %、特に好ましくは0.5~2.5重量%であることが 望ましい。

「触媒」本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造 に際して用いられる触媒としては、従来公知の触媒が使 用でき、特に制限はないが、たとえばトリエチレンジア 20 ミン、ビス (N, N-ジメチルアミノエチル) エーテ ル、モルホリン類等の脂肪族アミン類;オクタン酸ス ズ、ジブチルチンジラウレイト等の有機錫化合物などを 用いることができる。

【0048】これらの触媒は、1種単独で、または2種 以上を組み合わせて使用することができる。触媒の使用 量は、ポリオールの総量100重量部に対して、好まし くは0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~ 5重量部であることが好ましい。

[その他の添加剤] 本発明では、架橋剤、整泡剤などの その他添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で用い ることができる。

【0049】(架橋剤)本発明で架橋剤を使用する場合 には、水酸基価が200~1800mgKOH/gである化合 物を好ましく用いることができる。このような架橋剤と しては、たとえばグリセリン等の脂肪族多価アルコール 類:ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のア ルカノールアミン類などが用いられる。

【0050】また、水酸基価が200~1800mgKOH/ gであるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール を架橋剤として用いることもでき、さらに、従来公知の 架橋剤を用いることもできる。架橋剤を使用する場合の 使用量は、ポリオールの総量100重量部に対して、好 ましくは0.5~10重量部の間で任意の量を使用でき

【0051】(整泡剤)本発明で必要に応じて用いられ る整泡剤としては、通常用いられる有機ケイ素系界面活 性剤が挙げられる。このような有機ケイ素系界面活性剤 としては、たとえば、市販のSRX-274C、SF-2969、SF-2961、SF-2962(以上、商 50 水等のイソシアネート基と反応する活性水素の総数で除

品名、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)、L-5309, L-5366, L-3601, L-530 7、L-3600(以上、商品名、日本ユニカー社製) などを使用できる。

【0052】整泡剤の使用量は、ポリオールの総量10 ○重量部に対して、好ましくは○. 2~10重量部、さ らに好ましくは0.5~5重量部である。

「レジンプレミックス] 前記ポリオールA、BおよびC は、そのうちの少なくとも1種は、化学発泡剤、必要に ち、物理発泡剤としては、より好ましくは炭酸ガス、液 10 応じて、触媒、架橋剤、界面活性剤などを混合したレジ ンプレミックスとして使用することが好ましい。

> 【0053】前記レジンプレミックスは、前記2種また は3種のポリオールを混合して調製してもよく、あるい は1種のみのポリオールを用いて調製してもよい。ま た、前記2種または3種のポリオールを異なる混合割合 で混合したレジンプレミックスを、異なる複数種のレジ ンプレミックスとして軟質ポリウレタンフォームの製造 に使用することができる。

【0054】前記複数種のレジンプレミックスは、好ま しくは2種以上5種以下、より好ましくは2種以上3種 以下であることが望ましい。また、このレジンプレミッ クスは、その他助剤として難燃剤、顔料、紫外線吸収 剤、酸化防止剤等を含有することもできる。レジンプレ ミックスの粘度は、発泡機での混合性、フォームの成形 性の観点から4000mPa·s以下であることが好まし く、より好ましくは3500mPa·s以下、特に好ましく は2500mPa·s以下であることが望ましい。

【0055】「ポリイソシアネート」本発明で用いられ るポリオールあるいはレジンプレミックスと反応させる ポリイソシアネートは、特に限定されず、従来公知のポ リイソシアネートを用いることができる。このようなポ リイソシアネートととしては、たとえば、トリレンジイ ソシアネート(2,4-体や2,6-体等の異性体比率 は特に限定されないが、2,4-体/2,6-体が80 /20の比率のものが好ましく使用される。)、メチレ ンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとポリ メチレンポリフェニルポリイソシアネート(たとえば、 コスモネートM-200 (商品名、三井武田ケミカル社 製))等の混合物を好ましく用いることができる。

【0056】また、ポリイソシアネートがトリレンジイ ソシアネートとメチレンジイソシアネートなどの他のポ リイソシアネートとの混合物の場合、トリレンジイソシ アネートが20重量%未満の混合物が好ましく用いられ る。またポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート の組成物であるポリイソシアネートまたはそのウレタン 変性体とトリレンジイソシアネートの混合物も好ましく 使用できる。

【0057】ポリイソシアネート中のイソシアネート基 の総数を、ポリオールの水酸基や架橋剤等のアミノ基、

した値をNCOインデックスとすると、本発明では、N COインデックスは好ましくは0.70~1.40、さ らに好ましくは0.80~1.30の範囲にあることが 望ましい。

【0058】 [軟質ポリウレタンフォームの製造方法お よび製造装置] 本発明に係る軟質ポリウレタンフォーム の製造方法では、前記特定のポリオールA、B、Cから 選ばれる少なくとも2種のポリオールを所望の量で混合 し、求める軟質ポリウレタンフォームの物性によって、 ポリオールA、ポリオールBおよびポリオールCの3種 を混合して、ポリイソシアネート、発泡剤などと反応さ せる。

【0059】また、ポリオールは、それぞれレジンプレ ミックスとして、ポリイソシアネートと反応させること もできる。このようなポリオールあるいはレジンプレミ ックスと、ポリイソシアネートとの混合方法は特に限定 されないが、通常レジンプレミックスとポリイソシアネ ートを高圧発泡機、あるいは低圧発泡機等を用いて混合 する方法が好ましく用いられる。

【0060】前記軟質ポリウレタンフォームの製造する 場合のこのような高圧発泡機あるいは低圧発泡機などの ポリウレタン製造装置は、前記ポリオールA(あるいは ポリオールAを含むレジンプレミックス)、ポリオール B(あるいはポリオールBを含むレジンプレミックス) およびポリオールB(あるいはポリオールCを含むレジ ンプレミックス)をそれぞれ供給するための供給口 (I)、供給口(II)および供給口(III)を有している。

【0061】前記軟質ポリウレタンフォームの製造方法 では、前記ポリオールは、たとえば、このような供給口 (I)、(II)および(III)を有するポリウレタン製造装置に より、ポリイソシアネートとともに金型(モールド)内 に供給され、発泡、充填、硬化させて一定形状の軟質ポ リウレタンフォームを得ることができる。このような本 発明の製造方法は、コールドキュアモールドフォーム 法、ホットキュアモールドフォーム法、スラブフォーム 法など、公知のポリウレタンフォームの製造方法に採用 できる。

【0062】軟質ポリウレタンフォームの製造方法が、 たとえば、コールドキュアモールドフォーム法による場 合、硬化時間は通常1分~10分であり、型温は室温か ら70℃程度であり、硬化温度は、室温から100℃で ある。本発明の目的・効果を損なわない範囲で硬化後8 0~180℃まで加熱してもよい。これらポリオール、 ポリイソシアネート等の液の吐出圧力は、ポリオール、 ポリイソシアネート、発泡剤およびその他助剤を均一に 混合できる圧力であればよく、好ましくは5MPa以上、 より好ましくは7MPa以上50MPa以下、特に好ましくは 7MPa以上20MPa以下で行うことが望ましい。吐出圧力 が5MPa以上の場合、液体が充分に混合され、所望の物

とができる。

【0063】本発明では、前記ポリオールA、B、Cの 2種以上のポリオール等を用いて製造された軟質ポリウ レタンフォームは、赤外分光高度計で測定したスペクト ルが、1645~1700cm の範囲にピークを有して いる。このような前記軟質ポリウレタンフォームの製造 方法によれば、特定のポリオールA、B、Cを適宜混合 することにより、ポリオールの水酸基価、ポリマーポリ オールの含有率等の諸物性を任意に制御することができ るので、幅広い物性要求に対応しうる特定の歪み率、幅 広い範囲の硬度、幅広い範囲の密度を有する軟質ポリウ レタンフォームを任意に得ることができる。

【0064】具体的には、前記製造方法により得られる 軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧縮永久歪みは、好ま しくは0~25%、さらに好ましくは1~20%、特に 好ましくは2~15%の範囲にある。このような軟質ポ リウレタンフォームは、繰り返し圧縮試験における硬度 変化率が、好ましくは1~18%、さらに好ましくは1 ~15%、特に好ましくは1~13%の範囲にある。

【0065】さらに軟質ポリウレタンフォームは、反発 弾性が、好ましくは45~80%、さらに好ましくは5 0~75%、特に好ましくは55~73%の範囲にあ る。本明細書において、自動車用シートクッションのメ イン部とはシートクッションの中央部の人が座るくぼん だ部分であり、自動車用シートクッションのサイド部 (高硬度部ともいう)とはシートクッションの人が座る 部分の両脇に設けられた土手状に盛り上がった部分であ り、シートクッションのメイン部より高硬度であり、人 が座ったときに臀部を安定させる役割を果す。また、必 要に応じてシートクッションのメイン部の前端部の上面 にメイン部より硬度の低い前縁部異硬度部を設けること ができ、大腿部の圧迫感を減じてペダル操作を容易にす ることができる。

【0066】また、自動車用シートバックのメイン部と はシートの背もたれ部の中央部であり、自動車用シート バックのサイド部(高硬度部ともいう)とはシートの背 もたれ部の中央部の両脇に設けられた土手状に盛り上が った部分であり、シートバックのメイン部より高硬度で あり、人が座ったときに背部を安定させる役割を果す。 【0067】具体的には、自動車用シートクッションの メイン部およびサイド部、ならびに自動車用シートバッ クのメイン部およびサイド部は、それぞれ図1の1~4 の部分を指し、使用頻度、用途に応じて、反発弾性、硬 度、密度などの物性の異なる軟質ポリウレタンフォーム である。自動車用シートクッションのメイン部につい て、コア密度は好ましくは30~60kg/mで、より好ま しくは $35\sim58$ kg/m 、さらに好ましくは $37\sim55$ k g/m³の範囲が望ましいが、自動車用シートクッションの うち運転者用シートクッションは使用頻度が高く、耐久 性を有する軟質ポリウレタンフォームを安定して得るこ 50 性が要求されるため、コア密度は好ましくは40~60

17

 $kg/m^3$ 、より好ましくは $42\sim58kg/m^3$ 、さらに好まし くは45~55kg/m<sup>2</sup>の範囲が望ましい。一方、助手席 や後部座席用のシートクッションのコア密度は好ましく は30~45kg/ $m^3$ 、より好ましくは35~43kg/ $m^3$ 、 さらに好ましくは37~40kg/m<sup>2</sup>の範囲が望ましい。 また、25% ILD硬度は好ましくは150~280N/  $314cm^2$ 、より好ましくは160~270N/314cm<sup>2</sup>、さら に好ましくは170~260N/314cm<sup>2</sup>の範囲が望まし い。反発弾性は好ましくは60~75%、より好ましく は65~73%、さらに好ましくは67~70%の範囲 にあることが望ましいが、自動車の種類によって自動車 用シートクッションに要求される性能が大きく異なるこ とが多く、振動伝達を抑制したり、体圧を分散すること を目的とした低反発弾性のシートクッションの場合に は、反発弾性は好ましくは50~70%、より好ましく は55~65%、さらに好ましくは57~63%の範囲 にあることが望ましい。

【0068】自動車用シートクッションのサイド部について、コア密度が好ましくは38~65kg/m³、より好ましくは40~60kg/m³、さらに好ましくは43~65kg/m³の範囲にあり、25%ILD硬度が好ましくは180~400N/314cm²、より好ましくは190~380N/314cm²、さらに好ましくは200~360N/314cm²の範囲にあり、反発弾性が好ましくは50~75%、より好ましくは55~70%、さらに好ましくは60~70%の範囲にあることが望ましい。

【0069】自動車用シートバックのメイン部については、コア密度が好ましくは $25\sim40\,\mathrm{kg/m}^3$ 、より好ましくは $28\sim35\,\mathrm{kg/m}^3$ 、さらに好ましくは $30\sim32\,\mathrm{kg/m}^3$  の範囲にあり、 $25\%\,\mathrm{ILD}$  硬度が好ましくは $50\sim180\,\mathrm{N/314cm}^2$ 、より好ましくは $60\sim170\,\mathrm{N/314cm}^2$ の範囲にあり、反発弾性が好ましくは $55\sim75\%$ 、より好ましくは $60\sim70\%$ 、さらに好ましくは $65\sim70\%$ の範囲にあることが望ましい。

【0070】自動車用シートバックのサイド部は、コア密度が好ましくは $30\sim50\,\mathrm{kg/m^3}$ 、より好ましくは $32\sim45\,\mathrm{kg/m^3}$ 、さらに好ましくは $35\sim40\,\mathrm{kg/m^3}$  の範囲にあり、 $25\%\,\mathrm{ILD}$  硬度が好ましくは $100\sim40\,\mathrm{ON/314cm^2}$ 、より好ましくは $150\sim30\,\mathrm{ON/314cm^2}$ 、さらに好ましくは $180\sim25\,\mathrm{ON/314cm^2}$  の範囲にあり、反発弾性が好ましくは $50\sim75\%$ 、より好ましくは $55\sim70\%$ 、さらに好ましくは $60\sim70\%$ の範囲にあることが望ましい。

#### (物性評価方法)

#### (1) 水酸基価

JIS K-1557に記載の方法により、水酸基価の 測定を実施した。

#### (2)総不飽和度

の測定を実施した。

#### (3) 湿熱圧縮永久歪み

JIS K-6400に記載の圧縮残留ひずみの測定方法により、湿熱圧縮永久歪みの測定を実施した。測定に際しては成形した軟質フォームのコア部を $50\times50\times25$ mm切り抜き、これを試験片として使用した。試験片を50%の厚みまで圧縮し、平行平面板に挟み、50で、相対湿度95%の条件下に、22時間放置した。そして、22時間放置後、この試験片を取り出して30分後、その厚みを測定し、試験前の厚みの値と比較し、歪み率を測定し、この歪み率を湿熱圧縮永久歪みとした。単位は湿熱耐久性(Wetset [%])で表示した。

#### (4)繰り返し圧縮試験における硬度変化率

JIS K-6400に記載の繰り返し圧縮残留ひずみの測定方法(A方法)により、繰り返し圧縮試験における硬度変化率の測定を実施した。測定に際しては、成形した軟質フォームのコア部を100×100×50mm切り抜き、これを試験片として使用した。試験片を平行20 平面板に挟み、常温で毎分60回の速さで厚さの50%で連続8万回繰り返し圧縮を行なった。試験片を取り出して30分後、その硬度を測定し、試験前の硬度の値と比較し、硬度変化率を測定した。

【0071】なお、硬度には25%CLD変化率を用いた。25%CLDの測定には、25%ILDと同じ装置を用いて以下の条件にて実施した。・50mm/分の圧縮速度で、サンプル厚みに対して75%圧縮する(予備圧縮)。

- ・圧縮を開放し、1分間静置する。
- 50mm/分の圧縮速度で25%圧縮する。
  - ・圧縮したまま 20 秒保持した後、抗力を読み取る(この抗力が硬度 / 25% CLD)。
  - 記述の通りサンプル形状は100×100×50mm (厚み50mm)。

#### (5) 反発弾性

JIS K-6400に記載の方法に従って測定した。 【0072】

【発明の効果】これまで、物性が広範囲にわたる複数種の軟質ポリウレタンフォームを得るには、ポリオール等を詰め替えたり、あるいは異なるポリオールを用意する必要があったが、本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、幅広い物性要求に対応しうる、所望の物性を有する複数種の軟質ポリウレタンフォームを簡便に得ることができる。

#### [0073]

【実施例】以下、本発明を調製例、発泡例により説明するが、本発明は、これらの調製例、発泡例により何ら限定されるものではない。以下、部とは重量部を表す。調製例、発泡例で使用した原料は以下の通りである。ポリエーテルポリオールおよびポリマーポリオールの総不飽

和度、水酸基価はJIS K-1557の方法により測定を行なった。

【 0 0 7 4】ポリオールA 1:触媒としてテトラキス [ トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミ ノ] ホスフォニウムヒドロキシドを用い、グリセリンに プロピレンオキシドと鎖末端にエチレンオキシドをブロ ック付加して得たオキシエチレン基含量 1 5 重量%、総 不飽和度 0.0 2 5 meq/g、水酸基価 3 4 mgKOH/gのポリ エーテルポリオール。

【0075】ポリオールA2:触媒としてテトラキス [トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミ ノ]ホスフォニウムヒドロキシドを用い、グリセリンに プロピレンオキシドと鎖末端にエチレンオキシドをブロック付加して得たオキシエチレン基含量15重量%、総 不飽和度0.017meq/g、水酸基価34mgKOH/gのポリエーテルポリオール。

【0076】ポリオールA3:触媒として水酸化カリウムを用い、ペンタエリスリトールにプロピレンオキシドと鎖末端にエチレンオキシドをブロック付加して得たオキシエチレン基含量14重量%、総不飽和度0.040 20 meq/g、水酸基価45mgKOH/gのポリエーテルポリオール。

【0077】ポリオールB1:ポリオールA1中でアクリロニトリル及びスチレンをグラフト重合させて得られたビニルポリマー含量20重量%、水酸基価28mgKOH/gのポリマーポリオール。

ポリオールB 2:ポリオールA 3 中でアクリロニトリル及びスチレンをグラフト重合させて得られたビニルポリマー含量 20重量%、水酸基価  $34 \, \text{mgKOH/g}$ のポリマーポリオール。

【0078】ポリオールB3:ポリオールA2中でアクリロニトリル及びスチレンをグラフト重合させて得られたビニルポリマー含量20重量%、水酸基価28mgKOH/gのポリマーポリオール。

ポリイソシアネート1:2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの64:16:20 重量比の混合物。NCO%=44.8%。

【0079】ポリイソシアネート2:2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、オルソリッチジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートと2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートの $68\sim60:32\sim40$ の混合物、三井武田ケミカル社製MDI-OR)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの10:2.5:25:25:37.5重量比の混合物。【0080】水:イオン交換水

架橋剤1:アクトコールKL-210 (水酸基価830 mgKOH/gの架橋剤) (三井武田ケミカル社製)

架橋剤2:ジエタノールアミン

セルオープナー1:rクトコールEP-505S(水酸基価51mgKOH/gのポリエーテルポリオール) (三井武田ケミカル社製)

触媒1: MinicoL-1020 (トリエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール溶液) (活材ケミカル社製)

触媒 2: Minico TMDA (ビス (ジメチルアミ ノエチル) エーテルの 70% ジプロピレングリコール溶 10 液) (活材ケミカル社製)

整泡剤1:L-5309 (シリコーン系整泡剤) (日本 ユニカー社製)

整泡剤2:L-3601(シリコーン系整泡剤)(日本コニカー社製)

整泡剤3:SF-2962(シリコーン系整泡剤) (東レ・ダウコーニングシリコーン社製)

整泡剤4:SF-2969 (シリコーン系整泡剤) (東レ・ダウコーニングシリコーン社製)

物性測定はJIS K-6400により行なった。

【0081】軟質ポリウレタンフォームを以下に示す手順により製造した。なお、イソシアネートインデックスとは反応系中の活性水素とイソシアネート基の当量比であり、1.0未満の場合は活性水素に対してイソシアネート基が不足し、1.0を超える場合は過剰であることを示す。まず、以下のレジンプレミックス(ポリオール及び助剤の混合物)を調製した。

#### [実験1]

#### <調製例>

(レジンプレミックスの調製)上記に示した化合物につ 30 いて、表1に示す割合でレジンプレミックス-1~3を 調製した。

#### [0082]

## 【表 1 】

表1			
	レジン-1	レジン-2	レジン-3
ポリオールA1	60	10	30
ポリオールB1	40	90	_
ポリオールB2	-	-	70
架橋削1	3.0	3.0	1.5
水	5.0	2.8	2.3
触媒1	0.4	0.4	0.4
触媒2	0.1	0.1	0.1
整泡剤1	1	0.3	1.5
整泡剤2	_	0.7	-
セルオープナー1	2		

【0083】<発泡例>前記レジンプレミックスおよびポリイソシアネートを、3個のレジンプレミックス供給口および1個のポリイソシアネート供給口を有する高圧発泡機に装入し、液温を24~25℃に調整し、各レジンプレミックスを表2に示す割合で吐出させ、内寸400×400×100mmのアルミ製金型へ注入した。金型は予め63℃に調整しておき、注入後直ちに蓋を閉めて発泡させた。6分間型温を維持した状態でキュアーを

行ない、その後軟質ポリウレタンフォームを取り出して クラッシング(セルの機械的連通化処理)処理を行なっ

【0084】レジンプレミックスとイソシアネートとの 混合の際の吐出圧力は、いずれの発泡例も9~11 MPaの 範囲内であった。得られた軟質ポリウレタンフォームを JIS K-6400に従い物性測定に供した。物性測 定の結果を表2に示す。なお、FT-IR測定において\* \*いずれの軟質ポリウレタンフォームも1645~170 Ocm の範囲に吸収ピークを認めた。

【0085】なお、表2には、レジンプレミックスの混合 割合と共に、調製したレジンプレミックスの混合割合よ り計算できる「各成分の配合割合」を同時に示す。

[0086]

【表2】

₽ <sup>.</sup>		F'	Τ-		IJ	K 7	則	Εl	زز	ы		( :	*														
	6-3													.			<u>-</u>		9	51.6	47.8	306	105	r.	13.9	64	ンピン
	2-9		30	8	유		23	99	<b>-</b>	2.85	3.41	0.4	<u>0</u>	0.63	0.42	9.0	/アネ-	1.00	5	51.5						1	トクッション
																	インシ	0.90	5	51.1	48.7	186	10	57 53	0.4	64	5
- 1	5-3																7	1.10	9	34.7	31.9	148	5	53	22.2	65	7
	2-5		90	6	1		22	45		3	4.78	0.4	0.1	0.93	0.07	8.	-×4,	1.00	9	35.1	31.7	112	=	т. С.	23.1	65	ートバック
	<u>-</u> -																435	0.00	100	34.9	31.5	82	112	بر 	23,4	63	Ÿ
	4-3																14-	1.10	001	59.8	58.4	334	107	7.8	13.5	55	Ű,
	4-2		,	ı	8		ဓ		70	1.5	2.3	0.4	0.1	1.5			インシアネート1	1,00	9	60.3	58.4	235	13	ر. ئ	Ξ.5	58	フロントクッション
	4-1																133	0.90	100	60.1	58.2	179	14	<u>ق</u>	10.7	59	フロン
ŀ																	7		100	9.95	22.6	380	5	1.7	5.8	65	
- 1	3-2		ı	9	ı		Ö	90		ဗ	2.8	0,4	0.1	0.3	0.7		7-4-61	1.00	100	56.7	52.8	357	98	6,5	13.5	68	硬度部
	3-1																5	0.90	5	56.3	52.8	276	15	6.3	14.0	99	Þ
ŀ	23								r								Į.	1.10	99	40.5	37.6	212	5	6.9	85	67	7
- 1	2-2		S.	20	1		8	65		က	3.9	0.4	0,1	0.65	0.35		インシアホート1	1.00	90	40.5	37.5	188	5	6.9	12.8	69	
	2-1																<b>1</b>	0.90	8	40.1	37.2	90	115	6.5	13.7	69	14
	1-3																17	5	8	33.2	29.8	134	104	2.7	23.1	64	7
	1-2		8	1	1		90	<b>\$</b>		က	S	0.4	0.1	-		2	アネー	00.1	8	32.8	29.0	5	105	5.4	24.0	64	軽量バック
	1	重量比															インシアキ	0.90	5	33.2	30.3	11	110	5.2	24.2	61	촭
		(使用)			-	√a	_	_	2	_		r				7	ļ		_	65	ဗူ	E S		e	ye wii	æ.	
表2	発泡例	1000	ニ	ンーと	ノジンしる	근숨됨	ノナー JLA	-118	1, B2	架橋割	×	触媒1	触媒2	1 英日	10年10年1	+	インシアホー	ドックス	Ľð⊁. mm	全密度, kg/m3	<b>7.</b> Kg∕⊥	.D. N/314cm2	٠ ئ	工館金	压缩引	形弹性	な用途
#K-1	絥	シナ	3	マ ジ	7,	成分の配合割	ボリオ	ポンメ	未り才	都		製	型	<b>新</b>	100	セルオープナー	シジ	γ. .υ.	金型庫の	全密度	コア密展. kg/m3	25%ILD, 1	<b>事</b>	50%熱圧縮歪	50%湿熱圧縮强	コア反発弾性、%	主花
	L	<u>[]</u>				4		L				L	L	L_	L	Ľ			L	L		25			ις.	•••	Ш

【0087】表2に、3種のポリオール (ポリオールA 1、B1およびB2)を用いて3種のレジンプレミック ス (レジンプレミックス1、2および3) を調製し、イ ソシアネート1を用いた軽量シートバックのメイン部、 軽量シートクッションのメイン部、シートクッション用 およびシートバック用高硬度部、通常のシートバックの メイン部、低反発弾性シートクッションのメイン部、通 常のシートクッションのメイン部の合計 6 種類の軟質ポ 50  $-1 \sim 1 - 3$  の軟質ポリウレタンフォームは、コア密度

リウレタンフォームの製造例を示す。本発明によらない 従来の製造方法では、3種のレジンプレミックスからは 3種の軟質ポリウレタンフォームしか生産できなかっ た。また、6種の軟質ポリウレタンフォームを製造する ためには、少なくとも6種のポリオールあるいはレジン プレミックスが必要であった。

【0088】レジンプレミックス1を使用した発泡例1

が29.0~30.3kg/m³かつ25%ILD硬度が7 7~134N/314cm であることから、極めて軽量なシー トバックに使用でき、レジンプレミックス2を使用した 発泡例3-1~3-3では、25% I L D硬度が276 ~380N/314cm<sup>2</sup>の高硬度の軟質ポリウレタンフォーム が得られ、シートクッション用およびシートバック用異 硬度フォームの高硬度部に好適に使用できる。

23

【0089】レジンプレミックス3を使用した発泡例4 -1~4-3の軟質ポリウレタンフォームは、コア密度 が58.2~58.4kg/m³かつ25%ILD硬度が1 79~334N/314cm<sup>2</sup>で、反発弾性が55~59%であ ることから、低反発弾性のシートクッションに好適に使 用できる。また、レジンプレミックス1と2とを吐出時 に発泡機にて混合(混合割合:50/50)した発泡例 2-1~2-3の軟質ポリウレタンフォームは、コア密 度が37.2~37.6kg/m³かつ25%ILD硬度が 130~212N/314cm<sup>2</sup>であることから、軽量シートク ッションとして好適に使用できる。さらに、レジンプレ ミックス1と2の混合割合を変化(混合割合:90/1 0) させた発泡例  $5-1\sim5-3$  の軟質ポリウレタンフ 20 オームは、コア密度が31.5~31.9kg/m³かつ2 5% I L D 硬度が 8 5~1 4 8 N/314cm であることか ら、発泡例1-1~1-3よりやや高密度のシートバッ クのメイン部として好適に使用できる。

【0090】さらに、レジンプレミックス1、2および 3を発泡機にて混合(混合割合:30/60/10)した 発泡例6-1~6-3の軟質ポリウレタンフォームは、 コア密度が46.7~47.8kg/m³かつ25%ILD 硬度が186~306N/314cm で、反発弾性が64%で あることから、やや低反発弾性のシートクッションのメ イン部として好適に使用できる。

【0091】3種のポリオール(ポリオールA1、B1 およびB2) から調製される3種のレジンプレミックス を用い、所望のポリオールおよびポリイソシアネートの 混合割合を選択することにより、コア密度が29.0~ 58. 4kg/m<sup>3</sup>、25%ILD硬度が77~380N/314 cm 、反発弾性が55%~69%の広範囲にわたり物性 が大きく異なる6種類の軟質ポリウレタンフォームの製 造が可能になった。

24

【0092】さらに、前記ポリオールおよびポリイソシ アネートの混合割合を適宜変化させることにより、前記 6種類以上の軟質ポリウレタンフォームを連続して製造 することが可能となった。

#### 「実験 2 ]

#### <調製例>

(レジンプレミックスの調製) 前記示した化合物につい て、表3に示す割合でレジンプレミックスー4~6を調 製した。

#### [0093]

#### 【表3】

30			
	レジン-4	レジン-5	レジン-6
ポリオールA2	95	65	80
ポリオールB3	5	35	20
架橋剤2	1	1.5	1.5
水	4.8	4.2	3.1
触媒1	0.4	0.4	0.4
触媒2	0.1	0.1	0.12
整泡剂3	1.0	0.5	_
整泡剂4	_	0.5	1.0
セルオープナー1	1.5	2	2

【0094】 <発泡例>内寸400×400×100m mまたは内寸400×400×70mmのいずれかのア ルミ製金型を用い、表4に示した割合でレジンプレミッ クスを吐出させた以外は、実験1と同様にして、軟質ポ リウレタンフォームを製造した。得られた軟質ポリウレ タンフォームをJIS K-6400に従い物性測定に 供した。物性測定の結果を表4に示す。なお、FT-I R測定においていずれの軟質ポリウレタンフォームも1 645~1700cm<sup>-1</sup> の範囲に吸収ピークを認めた。

【0095】なお、表4には、レジンプレミックスの混合 割合と共に、調製したレジンプレミックスの混合割合よ り計算できる「各成分の配合割合」を同時に示す。

#### [0096]

### 【表4】

	25											•	20		
表4															44 61
発泡例	7-1	7-2	7-3	8-1	8-2	8-3	9-1	9-2	9-3	10-1	10-2	10-3	11-1	11-2	11-3
レジンプレミックス使用	重量比	<u>,                                      </u>				<b>.</b>									
レジンー4		100			10	ŀ		50						~	l
レジンー5		-			90	1		30			100			-	- 1
レジンー6					_			20			-			100	
各成分の配合割合															
ポリオールA2		95			68			83			65			80	
ポリオールB3		5			36.5			17			35			20	
架檔剤2		1			0.36			1.25			1.5			1.5	
水		4.8			4.07			4.28			4.2			3.1	
触媒1		0.4			0.41			0.4			0.4			0.4	
触媒2		0.1			80.0			0.1			0,1			0.12	
整泡剤3		1			0.42			0.65			0.5				
整泡剤4					0.58			0.35			0.5				
セルオープナー1		1.5			1.35			1.75			2			2	
イソシアネート	イン	ノアネ-			ンアネ-				<b>-</b> ⊦2		ンアネー			ンアネー	
インデックス	0.80	0.90	1.00	0,90	1.00	1.10	0.90	1.00	1.10	0.90	1.00	1.10	0.90	1.00	1.10
金型厚み, mm	70	70	70	70	70	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100
全密度, kg/m3	38.3	38.2	38.2	46.8	46.1	46.8	45.6	45.5	45.2	46.8	46.9	46.7	59,1	59.1	58.4
コア密度, kg/m3	34.2	34.8	36.1	43.8	43.2	43.8	42.2	43.1	43.2	44.5	44.1	44.2	54.6	55.1	55.2
25%ILD, N/314cm2	76	110	157	159	202	288	149	209	286	188	258	345	156	226	304
伸び、%	118	113	107	113	110	102	121	108	105	121	114	111	123	117	109
50%熱圧縮歪.%	7.5	7.6	7.2	6.4	8.8	6.8	6.4	6.5	5.5	5.6	5.9	6.7	2.8	3.9	4.1
50%湿熱圧縮歪.%	22.3	24.5	23.8	20.4	18.8	18.7	14.2	13.8	11.5	12.2	11.5	12.1	5.9	6.6	6.4
コア反発弾性、%	50	52	53	54	55	54	58	58	56	56	56	53	58	60	58
硬度ロス,%	13.5	13.6	12.8	12.5	13.2	12.9	11,5	10.8	11.9	11.2	12.1	12.2	8.5	10.5	10.7
主な用途	軽量	シート	ベック	バッ	ク高硬	度部	軽」	レクッシ	ョン	クッシ	ョン高石	速度部	70.	ントクッ	ション

2およびB3)を用いて3種のレジンプレミックス(レ ジンプレミックス4、5および6)を調製し、イソシア ネート3を用いた通常のシートバックのメイン部、シー トバック用高硬度部、軽量シートクッションのメイン 部、シートクッション用高硬度部、通常のシートクッシ ョンのメイン部の5種類の軟質ポリウレタンフォームの 製造例を示す。本発明によらない従来の製造方法では、 3種のレジンプレミックスからは3種の軟質ポリウレタ ンフォームしか生産できなかった。また、5種の軟質ポ リウレタンフォームを製造するためには、少なくとも5 種のポリオールあるいはレジンプレミックスが必要であ った。

【0098】レジンプレミックス4を使用した発泡例7 -1~7-3の軟質ポリウレタンフォームは、コア密度 が34.2~36.1kg/m³かつ25%ILD硬度が7 6~157N/314cm<sup>\*</sup>であることから、軽量シートバック のメイン部に使用でき、レジンプレミックス5を使用し た発泡例10-1~10-3では、25%ILD硬度が 188~345N/314cm<sup>2</sup>の高硬度の軟質ポリウレタンフ ォームが得られ、シートクッション用異硬度フォームの 40 高硬度部に好適に使用できる。

【0099】レジンプレミックス6を使用した発泡例1 1-1~11-3の軟質ポリウレタンフォームは、コア 密度が54.6~55.2kg/m³かつ25%ILD硬度

【0097】表4に、2種のポリオール (ポリオールA 20 が156~304 N/314cm  $^2$  であることから、通常のシー トクッションのメイン部に好適に使用できる。また、レ ジンプレミックス4と5とを吐出時に発泡機にて混合 (混合割合:10/90) した発泡例8-1~8-3の 軟質ポリウレタンフォームは、コア密度が43.2~4 3. 8kg/m³かつ25%ILD硬度が159~288N/3 14cm2であることから、シートバック用高硬度部として 好適に使用できる。さらに、レジンプレミックス4、5 および6を発泡機にて混合(混合割合:50/30/2 0) した発泡例9-1~9-3の軟質ポリウレタンフォ ームは、コア密度が42.2~43.2kg/m³かつ25 % I L D 硬度が 1 4 9~2 8 6 N/314cm<sup>2</sup> であることか ら、軽量シートクッションのメイン部として好適に使用 できる。

> 【0100】2種のポリオール(ポリオールA2および B3) から調製される3種のレジンプレミックスを用 い、所望のポリオールおよびポリイソシアネートの混合 割合を選択することにより、コア密度が34.2~5 5. 2 kg/m³、25% I L D 硬度が76~345 N/314cm の広範囲にわたり物性が大きく異なる5種類の軟質ポ リウレタンフォームの生産が可能になった。

【0101】さらに、前記ポリオールおよびポリイソシ アネートの混合割合を適宜変化させることにより、前記 6種類以上の軟質ポリウレタンフォームを連続して製造 することが可能となった。

## フロントページの続き

(72) 発明者 大久保 和 彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井武田ケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA05 BA07 DB03 DB07 DC01

DC02 DC50 DG03 DG04 DG05

DG18 DG20 DG29 HA01 HA06

HA07 HC01 HC02 HC03 HC11

HC12 HC52 HC61 HC63 HC71

NAO3 NAO5 NAO8 PAO5 QAO2

QA07 QB13 QB15 QC01 QD01

RA12